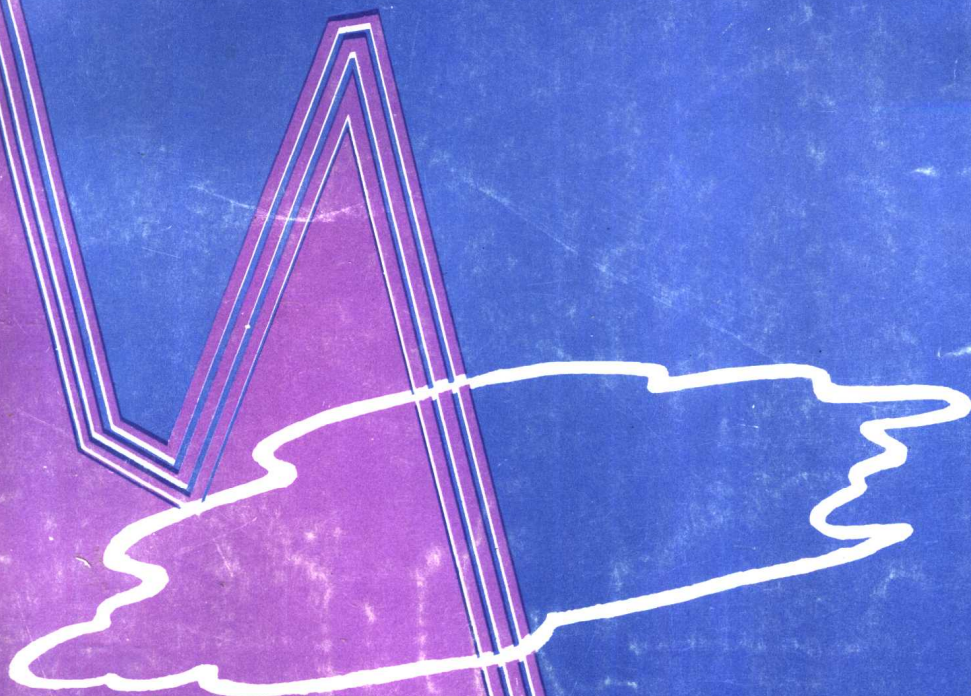


高等学校试用教材

日用玻璃

王承遇 主编



武汉工业大学出版社

日 用 玻 璃

王承遇 主编

武汉工业大学出版社
• 武 汉 •

图书在版编目(CIP)数据

日用玻璃/王承遇主编. —武汉:武汉工业大学出版社,1996.8
高等学校试用教材

ISBN 7-5629-1111-8

I. 日… I. 王… III. 玻璃,日用-高等学校-教材 IV. TQ171.76

武汉工业大学出版社出版发行

(武昌珞狮路14号 邮编430070)

各地新华书店经销

武汉工业大学出版社核工业中南三〇九印刷厂印刷

(湖北省安陆市9号信箱 邮编432600)

*

开本:787×1092 1/16 印张:19 字数:462千

1996年8月第1版 1996年8月第1次印刷

印数:1—2500册 定价:20.00元

(如有印装质量问题,请与承印厂调换)

前 言

本教材是根据全国高校无机非金属材料类专业教材编审委员会玻璃教材编审小组制定的编写大纲,由大连轻工业学院王承遇主编,陈敏、姜妍彦副主编,编写人员有谷秀梅(第一章)、姜妍彦(第二章第一节至第六节)、王承遇(第三章)、李长敏(第四章、第二章第七节)、向卫东(第五章、第六章)、陈敏(第七章)。全书由西北轻工业学院周忠慎教授主审,胡志敏副教授参审。

本书内容包括瓶罐玻璃、器皿玻璃与艺术玻璃、仪器玻璃、保温瓶、眼镜玻璃、电光源与照明玻璃,是为已学过玻璃工艺学或玻璃工艺原理的学生编写的,是玻璃工艺学的拓宽和加深,不仅可作本科生的教材,也可供有关工厂、科研部门的科技人员参考。

在本书编写过程中得到国家建筑材料工业局人事教育司教材办公室、中国轻工总会人事教育部、日用玻璃协会和武汉工业大学出版社领导的指导和帮助,特此致谢。

由于编者水平有限,不足之处在所难免,请读者惠予批评指正。

编 者

1994年12月

目 录

第一章 玻璃瓶罐	1
第一节 玻璃瓶罐的分类、用途及技术要求	1
第二节 瓶罐玻璃的成分	2
第三节 原料及原料选择	7
第四节 瓶罐玻璃的配料	11
第五节 瓶罐玻璃的熔制	15
第六节 玻璃瓶罐的成型	19
第七节 玻璃瓶罐的表面增强	33
第八节 玻璃瓶罐的质量检验	39
第九节 轻量瓶的制造工艺	54
参考文献	58
第二章 器皿玻璃与艺术玻璃	60
第一节 器皿玻璃的成分和原料	61
第二节 器皿玻璃的熔制	80
第三节 玻璃器皿的成型与退火	89
第四节 玻璃器皿的加工	98
第五节 玻璃器皿的装饰	109
第六节 玻璃炊具	122
第七节 艺术玻璃	127
参考文献	140
第三章 仪器玻璃	142
第一节 对仪器玻璃的要求和分类	142
第二节 仪器玻璃成分和原料	149
第三节 仪器玻璃的熔制	161
第四节 仪器玻璃的成型和退火	168
第五节 仪器玻璃的加工	171
第六节 温度计玻璃	178
第七节 高硅氧玻璃	186
参考文献	191
第四章 保温瓶玻璃	193
第一节 保温瓶生产工艺流程	193
第二节 保温瓶玻璃成分和原料	199
第三节 瓶胆制造工艺	203
第四节 影响保温瓶质量的工艺因素	219
参考文献	223

第五章 药用玻璃	224
第一节 药用玻璃的要求和分类	224
第二节 安瓿玻璃	226
第三节 中性玻璃	237
参考文献	242
第六章 眼镜玻璃	244
第一节 矫正视力眼镜玻璃	244
第二节 遮阳眼镜玻璃	252
第三节 工业防护眼镜玻璃	254
第四节 光致变色眼镜玻璃	258
参考文献	263
第七章 电光源与照明玻璃	264
第一节 电光源玻璃的特性	264
第二节 电光源玻璃的分类及各组玻璃的特点	267
第三节 电光源玻璃的制造工艺	276
第四节 白炽灯玻璃	279
第五节 荧光灯玻璃	283
第六节 信号灯玻璃	286
第七节 灯具玻璃	292
参考文献	297

第一章 玻璃瓶罐

随着市场上对饮料、罐头食品、药品、化妆品等各种液体包装容器的需求量越来越大,玻璃瓶罐作为一种传统的包装材料,不仅具有良好的化学稳定性、易于密封、不透气、造型灵活,又具有一定的机械强度,不仅能保持对盛装物品无污染,而且它的原材料丰富、价格低廉,又具有清洁、卫生、美观、透明等一系列优点,因而成为食品、医药、化学等工业广泛采用的包装材料;特别是在啤酒和软饮料包装市场上始终占据着重要的地位。

玻璃瓶罐是一种低值易耗的包装容器。其主要缺点是机械强度低、易破损,使玻璃瓶罐工业一直受到塑料、金属和纸板等其它包装材料的强烈冲击,这就要求改进生产工艺和造型设计。生产工艺上的改进主要是实现了从原料配料、熔制、成型、退火以及产品检验、包装等各个生产过程完全自动化,达到了电子计算机程序控制的程度。尤其是进入 80 年代,随着玻璃瓶轻量化技术的发展,以及饮料厂高速灌装线设备的发展,促使人们对玻璃瓶罐的表面问题引起了重视。通过表面强化技术可以在增加强度的同时,相应地减轻瓶罐重量,使玻璃瓶罐的缺陷得到了有效的改善。

第一节 玻璃瓶罐的分类、用途及技术要求

一、分类及其用途

玻璃瓶罐的种类繁多,形状和大小都很不相同,分类方法有多种。

玻璃瓶罐按照用途分为食品包装瓶(如酒瓶、饮料瓶、牛奶瓶、果酱瓶等)、药品包装瓶(如药剂瓶、化学试剂瓶等)、化妆品包装瓶(如香水瓶、发油瓶等)以及文教用品瓶等等;按照使用情况分为回收瓶和非回收瓶(一次用瓶);按照制造方法分为模制瓶(用模具成型的瓶罐)和管制瓶(由玻璃管制成的瓶子);按照瓶颈内径的大小又可分为细颈瓶(小口瓶)和粗颈瓶(大口瓶)两大类。

细颈瓶的内径小于 30mm,它们主要用来盛装各种液体物质;粗颈瓶的内径大于 30mm,用以盛装各种粉末状或块状物品以及半流动膏状物质。

二、技术要求

根据玻璃瓶罐的不同用途,各种玻璃瓶罐都有其相应的技术规定。一般应满足下列的技术要求:

(一)玻璃颜色方面

无色玻璃透明度要高。瓶罐的透明度应保证能清楚地观察其内装物品。

有色玻璃的色调要稳定纯正,均匀一致,并能吸收一定波长的光线。

(二)玻璃质量方面

玻璃应当熔化良好和均匀,尽可能地避免结石、条纹、气泡等缺陷。

(三)物理化学性能方面

1. 玻璃瓶罐应具有一定的化学稳定性,不呈碱性反应。如对于盛装药片的瓶子,为防止药品分解变质,多采用化学稳定性较好的褐色玻璃。

2. 玻璃瓶罐应具有一定的热稳定性。玻璃瓶罐从热水槽移到冷水槽中时,一般温差在 39°C 以下应该无破损。作为包装食品的罐头瓶,盛装的是贮藏在空气中易腐烂的食品,这类食品需加热到 $85\sim 100^{\circ}\text{C}$ 灭菌,因而需要具有良好的热稳定性。

3. 玻璃瓶罐应具有一定的机械强度。以承受内部压力和搬运与使用过程中所遇到的震动摩擦力和冲击力等等。按轻工业部部颁标准,啤酒瓶的耐内压强度为 1.2MPa 。

(四)成型质量方面

玻璃瓶罐应按照一定的容量、质量和形状成型,瓶罐外表面和内部不允许有手感的线道,如明显的皱纹、折痕、磨伤、剪痕和双缝等;瓶罐表面不能有裂纹与不饱满等缺陷;玻璃瓶罐不应有气泡和聚集的灰泡(粗颈瓶、罐的灰泡直径不应超过 0.8mm ,细颈瓶的灰泡直径不应超过 0.5mm)。

玻璃分布要均匀,不允许有局部过薄或过厚,特别是瓶口凸缘表面应该光滑平整,没有毛刺和凸起,凸缘端平面和底平面平行,以保证密封。

玻璃瓶罐还要避免擦不掉的成型油灰痕迹。

(五)退火质量方面

为尽可能地消除或减少玻璃中热应力至允许值,应该提高玻璃瓶罐的退火质量。玻璃瓶罐的应力级数是通过应力检查仪观察其颜色,再根据颜色-应力转换表即可确定其应力级数。一般规定应力级数不低于4级,实际都远低于4级。

第二节 瓶罐玻璃的成分

所有瓶罐玻璃都有一个基础的玻璃成分范围。一般是以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 为基础成分,再加入其它组分,由此生产出所需要的成品。这个成分的确定是长期实践经验的总结,取决于使用要求、成型方法、工艺特点以及原料供应条件等等。

瓶罐玻璃的基础成分不同于配合料的标准配方。瓶罐玻璃成分的拟定,主要立足于原料来源(包括开采、运输和再加工成本)和成分,不可能强求有一个统一成分,只要玻璃成分符合生产工艺及设备的要求,其各项性能指标(如熔化、澄清速率;析晶上、下限温度;软化点;退火点和应变点)达到规定指标即可。因为大多数原料的化学成分是无法统一和标准化的。比如美国瓶罐玻璃的成分就有一个很宽的范围(质量%): $\text{SiO}_2 66\%\sim 74\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 1.0\%\sim 6.5\%$, $\text{CaO}+\text{MgO} 9\%\sim 13\%$, $\text{BaO} 0\sim 0.7\%$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} 13\%\sim 17\%$, $\text{B}_2\text{O}_3 0\sim 0.3\%$, $\text{SO}_3 0.05\%\sim 0.25\%$ 。其主要原因是美国各州的石英砂供应来源不同,从而根据原料成分来设计瓶罐玻璃的适宜组成。其它各国情况也大致如此。如表1-1所示。

又如:同是含有 SiO_2 的砂子,山东弁平砂其 SiO_2 含量在 86% 左右,福建东山砂 SiO_2 含量在 95% 左右。上述两种砂子产地不同, SiO_2 含量不同,以及其它成分和数量不同,使生产玻璃瓶罐的配合料的标准配方不同,但它都可以在一个基础玻璃成分范围内波动。

一般地说,玻璃瓶罐的种类不同,其氧化物含量也不同。表1-2所示的是生产各色瓶罐所采用的几种玻璃成分。

表 1-1 瓶罐玻璃成分(%质量)

氧化物	国 别												
	中国 ①	中国 ②	美国 ①	美国 ②	美国 ③	美国 ④	美国 ⑤	日本 ①	日本 ②	韩国	英国 低碱	德国 低碱	泰国
SiO ₂	73	67.3	71.2	67.0	73.2	72.5	72.3	72.9	72.39	74.35	73.2	72.2	72.6
Al ₂ O ₃	2.06	6.6	3.0	6.2	1.6	1.5	1.5	2.52	1.71	1.42	1.3	2.0	1.85
CaO	9.68	7.6	11.1	9.8	11.5	7.5	10.5	11.4	10.72	10.44	11.3	10.40	10.35
MgO	0.20	2.6	微量	微量	微量	5.3	2.0	0.43	0.22	0.85	2.0	3.0	1.45
Na ₂ O+K ₂ O	13.59	14.9	14.5	16.8	13.5	13.0	13.5	13.21	14.76	12.94	12.0	12.2	13.47
SO ₃	0.23		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.28	0.15		0.2	0.2	
B ₂ O ₃	0.70												
BaO		1.0											

表 1-2 生产各色瓶罐所采用的玻璃成分(%质量)

化学成分	无色玻璃	棕色玻璃	绿色玻璃
SiO ₂	72.41	71.54	72.10
Al ₂ O ₃	1.96	2.47	1.91
Fe ₂ O ₃	0.051	0.21	0.16
TiO ₂	0.03	0.05	0.04
Cr ₂ O ₃	—	—	0.12
ZrO ₂	0.02	0.02	0.02
CaO	9.93	10.15	10.36
MgO	1.06	0.74	0.65
BaO	0.08	0.04	0.04
SrO	0.04	0.04	0.03
Na ₂ O	13.76	13.99	13.87
K ₂ O	0.52	0.71	0.55
SO ₃	0.17	—	0.14
S	—	0.03	—
总计	100.3	99.99	99.99

一、瓶罐玻璃成分的选择与设计要

(一)瓶罐玻璃成分的选择

1. 选择瓶罐玻璃成分要考虑到各种玻璃制品的不同使用条件。例如,二氧化硅和氧化锌能提高玻璃的化学稳定性;碱性氧化物一般能降低玻璃的化学稳定性;为了降低配合料成本,瓶罐玻璃组成中已很少使用 B₂O₃ 和 BaO;在医药瓶罐玻璃中(如盐水瓶)不宜多用 MgO,因为

含 MgO 的玻璃在含酒精溶液中有脱片倾向;考虑到环境污染,不再引入氟化物、砷化物并尽量减少硫的含量。在澄清剂使用方面(包括无色、茶色和绿色玻璃瓶罐),最好采用硫酸盐等还原性澄清剂来替代氧化性澄清剂,以适应高机速的生产。

2. 在玻璃组成中加入适量的 Li_2O 可以加速玻璃的熔化,但加入量也不能过量。表 1-3 是低碱瓶罐玻璃组成。它说明适量增加 Al_2O_3 、 CaO 和 MgO 含量以及引入适量的 Li_2O ,可以节约纯碱用量(玻璃成分中 R_2O 含量约 11.5%左右),降低成本,提高了热稳定性,也能满足成型要求。其中 MgO 的加入主要是降低高 RO 玻璃的析晶倾向。但 Li_2O 的加入量不能过量。因为玻璃成分中引入 Al^{3+} 代替 Si^{4+} 进入玻璃结构网架后,在它的邻近位置大多由 Li^+ 与之联结使电价平衡,这样就造成网架的松弛和断开部分增多,使析晶能力增加。 Li^+ 同样可以取代 Mg^{2+} 的位置使网架松弛或断开,锂离子仅有 +1 价,它的活动性比镁离子强,当玻璃中 Li^+ 较多时,离子和基团的活动变得容易,就可能使玻璃析晶能力增加。所以引入 Li_2O 仅为 0.3%~0.4%为宜。

表 1-3 低碱瓶罐玻璃组成

化学组成	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	K_2O (%)	BaO (%)	Li_2O (%)	熔化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	析晶温度 上限($^{\circ}\text{C}$)
组成 I	72.0	2.9	9.5	1.0	14.0	0.5	0.1	1420	1150
组成 II	70.0	4.0	10.8	3.0	11.2	0.5	0.5	1420	1080

3. 由于近年来制瓶机的改进与机速的提高,以及轻量瓶生产的需要,玻璃组成中 SiO_2 和 R_2O (碱性氧化物)含量在逐渐下降, CaO 含量不断提高,这样也同时达到降低纯碱用量和提高玻璃瓶罐的化学稳定性的目的。

(二)瓶罐玻璃成分的设计要求

在玻璃瓶罐的生产中,瓶罐玻璃成分的设计也是非常重要的一个方面。成分设计对玻璃的物理性质、化学性质、熔化、成型、退火等工艺性能以及成本方面均有重要影响。

由于玻璃瓶罐是大宗的工业产品,大规模机械化生产已有悠久历史,玻璃成分的设计基本上固定在一定范围内。随着电子计算机的普及,在成型方法和生产工艺许可的成分范围内,应用电子计算机优化成分设计对改进物理化学性能和降低成本十分有效。

一般成分的设计,首先根据性能的要求,初步选择玻璃成分系统,再根据玻璃形成范围图或相图,将成分确定在不易析晶区域内,然后再计算其性能,最好是通过熔制试验获取玻璃样品,进行性能测试,比较实测性能和计算性能的偏差,对组成进行修改调整。

计算机自动设计成分时,要送入数据块信息和标准变量赋值和对组分附加要求以及输入玻璃成分自动设计的要求,包括设计玻璃中给定成分的最低含量、步长和最高含量;设计时要求满足的玻璃性能的上(下)限,然后进行运算,最后进行判断。如满足预定要求的指标,就输出玻璃成分,如不满足预定的性质要求,继续进行计算,直到得出合乎性能要求的玻璃成分。

瓶罐玻璃成分的设计可以参考一般成分设计的方法,但要考虑瓶罐是机械化生产,产量高,需要大量原料,而且还要求成本低,不能完全根据性质要求自动设计成分,要在能利用地产矿物和工业原料的前提下,再根据性质要求设计成分。

设计瓶罐玻璃成分的原则是：

1. 根据产品的品种和质量要求设计

啤酒瓶和一部分酱油瓶是用有色玻璃成分,但啤酒瓶质量要求高于酱油瓶;有些高级白酒瓶采用高白料玻璃瓶;香水瓶和洋酒瓶往往采用异形瓶,并要求加以修饰,需要参考器皿玻璃成分,有的需要参考晶质玻璃成分。

2. 设计的成分要满足物理化学性质和工艺性能要求,尽量采用可大量供应的廉价原料。

在瓶罐玻璃成分中,石英砂为大宗原料, SiO_2 含量占 60% 以上,地产的廉价石英砂中含有的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等杂质,又制约了廉价石英砂的用量。从玻璃物化性质及瓶罐的均匀度(环切均匀度)和表面均匀性看,通常玻璃中 Al_2O_3 含量不宜超过 2.5%。因此在设计瓶罐玻璃成分时,必须从性能、质量和成本几方面综合考虑,采用合适的 Al_2O_3 含量,对明料中 Al_2O_3 含量不宜高,棕色料和绿料中 Al_2O_3 含量可以适当提高。

二、瓶罐玻璃成分设计与计算

瓶罐玻璃成分设计与计算可以采用手工计算,目前多数采用计算机进行优选设计。优选瓶罐玻璃成分的程序框图如下:

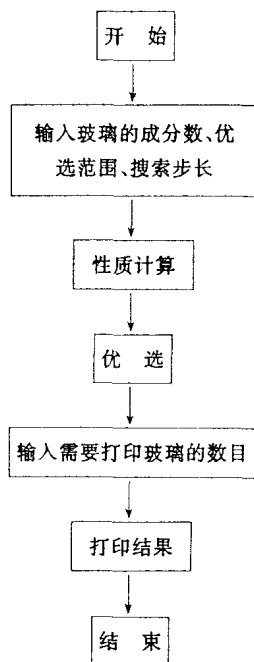


图 1-1 优选瓶罐玻璃成分框图

(一) 优选范围的确定

优选范围的确定应根据对瓶罐玻璃物理性质和工艺性能的要求,参考国内外瓶罐玻璃成分及发展趋势,并兼顾降低成本的原则来确定合适的成分范围。

目前,瓶罐玻璃成分有三大类型:

1. 铝镁成分

瓶罐玻璃与平板玻璃所用铝镁成分有所差别。瓶罐玻璃成分中 CaO 高而 MgO 低,以适应高机速的需要,同时也可利用白云石或含 MgO 的石灰石作原料。与高钙成分相比,铝镁成分

不易析晶,其成分范围为: $\text{SiO}_2 70\% \sim 73\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 1.5\% \sim 3.0\%$ 、 $\text{CaO} 7.5\% \sim 9.5\%$ 、 $\text{MgO} 1.5\% \sim 3.5\%$ 、 $\text{R}_2\text{O} 13.5\% \sim 14.5\%$ 。

2. 高钙成分

高钙成分的玻璃高温粘度小,玻璃易熔,硬化速度快,适合高速成型。虽然易析晶,但严格控制熔窑和料道温度,仍可以防止。它具有原料品种少、配料设备和工艺简化的特点。其成分范围为: $\text{SiO}_2 70\% \sim 73\%$ 、 $\text{CaO} 9.5\% \sim 11.6\%$ 、 $\text{R}_2\text{O} 13.5\% \sim 15.5\%$ 。

3. 高铝低碱成分

为了利用含铝高的矿石、硅砂和矿渣,同时节约碱的用量,可以采用含碱的高铝矿物,如:瓷石、珍珠岩、响岩、尾矿,其玻璃组成中 Al_2O_3 高达 $10\% \sim 11\%$ 、 CaO 与 MgO 含量达 $14\% \sim 15\%$ 、 R_2O 降到 $9\% \sim 10\%$ 。此类型玻璃不易熔化,极易析晶,成型粘度大,瓶罐壁厚不易均匀。但如能采取一系列适合高铝成分的工艺措施,仍能生产出合适的高铝玻璃瓶罐。如在高铝低碱玻璃中适当引入 Li_2O 作为强助熔剂,可以降低熔制温度,同时又降低生产成本。

以上分类并没有严格的标准,成分范围仅供参考。

(二)性质计算

玻璃性质计算公式比较多,加和性系数各不相同,它们多数是由实验得出,有其相应的适用成分范围。

一般来说,钠钙硅酸盐瓶罐玻璃的线膨胀系数可以采用 Silverman 所研究的加和性系数,温度范围为 $80 \sim 170^\circ\text{C}$ 。抗压强度采用 Winkelman 和 Schott 加和性系数,此系数计算误差较大,但目前没有其它系数可代替,作为成分之间的相对比较是可以的。密度可通过比容来计算。粘度的计算可以采用 Fulcher 公式:

$$\log \eta = A + B / (T - T_0)$$

式中: A 、 B 、 T_0 ——常数;

η ——玻璃的粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。

当已知粘度值时,就很容易计算出相对机速、工作范围指数、析晶指数和料滴温度。

熔化温度采用如下经验公式:

$$T = C_0 + \sum_{i=1}^n P_i C_i$$

式中: T ——玻璃的熔化温度 ($^\circ\text{C}$);

C_0 ——温度常数, $C_0 = 1344.931$;

C_i ——氧化物的计算系数;

P_i ——氧化物的质量百分含量。

瓶罐玻璃熔化温度的数值常数 C_i 和各氧化物含量 (% 质量) 的允许范围见表 1-4。

表 1-4 瓶罐玻璃熔化温度的数值常数 C_i 和各氧化物含量 (% 质量) 的允许范围

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	PbO	MgO	ZnO
C_i	4.4675	1.9624	-4.9715	-4.0513	-2.5720	-10.5940	-8.2178	-2.3906	-1.3638	-2.0520
P_i	38~80	<11.5	<15	<10	<21.2	<17.3	<17	<33.3	<5.3	<12.5

化学稳定性可以用 Lyle 等经验公式计算,粉末法测出的化学稳定性指标 D 与玻璃成分之间有下列关系(耐水性):

$$\log D = a + b \log(N + A) + c \log A$$

式中: D ——滴定 10g 玻璃耗用的 0.01mol/L H_2SO_4 的数量(ml);

N ——玻璃中 Na_2O 的质量百分含量;

A ——玻璃中 Al_2O_3 的质量百分含量;

a, b, c ——均为常数,分别为 6.427、5.89、-0.654。

析晶性能与玻璃成分之间尚无简单的关系式。在 $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-Na_2O$ 系统中,结晶相一般为石英、 β -硅灰石、透辉石、失透石,这些结晶相对应的液相温度(实际上就是结晶上限温度)可采用下列经验公式计算:

$$T_{c\text{石英}} = 2895 - 48CaO - 51MgO - 93Na_2O - 54Al_2O_3 \quad (1)$$

$$T_{c\beta\text{-硅灰石}} = 839 + 37CaO + 17MgO - 17Na_2O + 22Al_2O_3 \quad (2)$$

$$T_{c\text{透辉石}} = 875 + 22CaO + 51MgO - 21Na_2O + 15Al_2O_3 \quad (3)$$

$$T_{c\text{失透石}} = 831 + 17CaO \quad (4)$$

上式中 $T_{c\text{石英}}$ 、 $T_{c\beta\text{-硅灰石}}$ 、 $T_{c\text{透辉石}}$ 、 $T_{c\text{失透石}}$ 分别为对应晶体的析晶温度上限, CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Al_2O_3 分别为玻璃成分的质量百分含量。根据计算结果,比较四种晶体析晶上限温度,彼此相差愈小,析晶能力愈小。

在性能计算的基础上,采用优选法中的综合评分法,对玻璃的各项性能进行评分。评分标准:线膨胀系数、耐水性 D 值、密度、析晶能力和熔化温度计算值愈小,抗压强度、相对机速愈高,硬化速度越快,则评分越高,最后以总分高者为优。在优选出性能较好的玻璃成分后,就可按指定的玻璃成分数,进行打印。

第三节 原料及原料选择

要生产高质量玻璃瓶罐,首先应当从矿物或化工厂所提供的原料开始。

一、原料的质量要求

对原料的基本要求,主要应控制以下四个性状:

(一)原料的化学成分

尤其是要注意控制有效氧化物含量的波动及直接影响瓶罐质量的有害氧化物的含量(如 Fe_2O_3 等)。

(二)原料的粒度

粒度大小及其分布对玻璃熔制,配合料的储运、称量和混合都有直接影响。各种原料对颗粒组成的要求不同,可用筛分析进行控制。

(三)矿物组成

原料中不希望含有重矿物和难熔的矿物。若有,必须严格控制其含量和粒度,否则会使制品有斑点。

(四)原料的氧化还原值

在用硫酸盐(Na_2SO_4 、 $CaSO_4$ 等)和碳粉的玻璃生产中,应注意到原料中也会不同程度地

引入一些碳质有机物。如：石灰石、白云石中就有相当数量的有机物，要把这些有机物相当的碳量计入，否则控制不当会引起玻璃色泽不稳定，甚至产生灰泡。

以上四点称为高效熔制玻璃的四要素。

对于任何原料，质量上主要是要求其纯度和成分要均匀一致。原料无杂质当然好，但很难达到，因此要求原料中的杂质含量一定要稳定则显得更为重要。

二、原料的选择原则

(一)原料的质量要符合要求

在瓶罐玻璃的生产中，对原料成分的波动要求很严，例如 SiO_2 的波动要求小于 $\pm 0.05\%$ 。如果称量线的称量精度很高，在线水分仪的精度也很高，假若砂子中 SiO_2 含量又稳定，是完全可以满足这一要求的；如果前后进厂的两批砂子中 SiO_2 含量平均相差 0.15% ，则玻璃成分中 SiO_2 含量就会超出上述要求，玻璃瓶罐成型作业就要受到影响。其它原料也都存在不同批量之间有效氧化物含量的变化问题。表 1-5 是几种主要原料的允许偏差。

表 1-5 几种主要原料的允许偏差(%质量)

原料	化 学 成 分				
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2SO_4
石英砂	0.35~0.45	0.3~0.4	—	—	—
石灰石	0.2	—	0.6~1.0	0.2	—
白云石	0.2~0.3	0.2~0.3	0.4~0.5	0.6~1.0	—
芒 硝	—	—	—	—	2~3

石英砂是瓶罐玻璃的主要原料，其颗粒大小一定要符合质量要求。对于各种不同细度的石英砂都可以采用，但不能粗细混合。如果配合料中的石英砂有粗有细，相差太多，会使原料混合不均，熔制困难，并可能造成粗颗粒有时未全部熔融，使玻璃制品中出现结石等缺陷。表 1-6 是英国工业砂有限公司用于瓶罐玻璃的石英砂的筛分析规格，参考此表，可以指导如何合理地确定石英砂的粒度分布，从而提高玻璃瓶罐的质量。

表 1-6 石英砂的粒度分布(%质量)

粒径 d (μm)	无色玻璃瓶罐		有色玻璃瓶罐	
	典型粒度分布	控制粒度分布	典型粒度分布	控制粒度分布
$d > 1000$	痕量	无	痕量	无
$1000 > d \geq 710$	痕量	< 0.01	0.3	< 0.50
$710 > d \geq 500$	3.3	< 2.50	2.2	< 3.00
$500 > d \geq 125$	93.9	> 95.0	94.3	< 95.00
$125 > d \geq 90$	2.3		2.3	< 99.00
$d < 90$	0.5		0.4	

目前控制原料成分变化的有效办法是通过对玻璃物理性能常规检测的数据反馈到配料车

间微调料单。玻璃物理性能变化对玻璃成分变化的灵敏度比化学分析高数倍甚至一个数量级。用 2~3 种物理性能(常用的有密度、软化点和热膨胀系数)就能及时提示某种原料应多称或少称的量,以保证玻璃成分稳定不变。这种反馈可以是人工查换算图表,再通过计算机键盘微调料单,也可以通过编软件程序,直接由键盘输入测得的物理性能数据进行处理。

(二)易于加工处理

选用易于加工处理的原料,可以降低设备投资和生产费用。如石英砂的质量符合要求,就可以不用砂岩,因为砂岩要经过破碎粉碎过程。再如:含 SiO_2 多的石灰石和白云石,硬度大,不易粉碎,应采用含 SiO_2 较少的石灰石和白云石等。

(三)成本低,储量丰富,供应可靠

在能保证玻璃质量的前提下,应尽量采用成本低、产地近、能保证供应的原料。如制造深色玻璃瓶时,可以就近采用含铁量较多的石英砂。

(四)对耐火材料的侵蚀要小

氟化物(如萤石等)是有效的助熔剂,但对耐火材料的侵蚀也大,在熔制条件可以不用时,最好不用。硝酸钠对耐火材料侵蚀也较大,一般不作为引入 Na_2O 的原料,只能作为辅助原料使用。

(五)采用适合于熔制和无害的原料

对易吸水结块和有公害的原料,如生石灰、白砒、轻质沉淀碳酸钙等应尽量少用。引入氧化铅时,最好采用颗粒状的硅酸铅等。

三、主要原料

熔制瓶罐玻璃的主要原料有:硅砂、纯碱、硫酸盐、白云石、石灰石、氧化铝、长石等。

(一)硅砂

硅砂是瓶罐玻璃的重要组分,也是用量最大的一种组分,对于瓶罐玻璃的整个生产工序具有重要影响。对于无色瓶罐玻璃,硅砂中 Fe_2O_3 的含量应控制在 0.03% 以下;白色和绿色瓶罐玻璃 Fe_2O_3 的含量小于 0.3% (琥珀色玻璃 Fe_2O_3 的含量控制在 0.2%~0.3%),深色瓶罐玻璃的 Fe_2O_3 的含量可在 0.5% 左右。由于硅砂中引入的 Fe_2O_3 比较多,因此,在对铁量要求极其严格的玻璃瓶罐(如高白度玻璃瓶)中,必须对硅砂进行除铁。硅砂除铁的方法有三种:

第一种是物理-机械方法。如磁选、重选、浮选、超声波选矿和水洗等,这些方法适用于处理粗粒杂质。

第二种是化学方法。以无机酸进行浸取,通过化学反应去除细粒铁钛矿物或石英颗粒上的氧化铁薄膜。这种方法效率较高,但成本也较高,技术条件苛刻并对环境产生危害。

第三种是微生物选矿法。以各种异养细菌和真菌分离氧化矿中的铁,其过程较慢,但该方法用于硅砂除铁比较成功。

在瓶罐玻璃的生产中,还要控制硅砂的水分。对于湿砂的水分波动,有效的措施是在配料称量线上设置在线水分控制仪。所谓“在线”,是指水分控制仪能很快测定每副料中砂子的实际水分值,并立即通知微处理机,微处理机计算出每副料应称的湿砂量(即设定值)。如果水分控制仪的测定精度足够高,那么干基砂子中的每副用量就会称得相当准确,从而保证了玻璃成分中 SiO_2 真正稳定。

在线水分仪有多种。按测定原理分类,主要有:中子水分仪、微波水分仪、电容水分仪和红

外水分仪。其中中子水分仪在瓶罐玻璃业应用比较广泛。

(二)纯碱和芒硝

纯碱(Na_2CO_3)和芒硝(Na_2SO_4)主要是引入起助熔剂作用的 Na_2O ,并促进玻璃的澄清。

(三)石灰石

许多石灰石中含有白云石,此矿石约含有 30%的 CaO 和 21%的 MgO ,很适合于瓶罐玻璃的组成。它可以提高热稳定性和化学稳定性,改善玻璃的结晶性能。

(四)天然含碱原料与矿渣原料

据资料介绍,锂云母可以使高温粘度降低,同时降低生产成本。因为它含有较高的 K_2O 和一定量的 Li_2O ,可代替部分 Na_2O ,从而达到节约纯碱的效果。锂云母中还含有一定量的氟和较高含量的 Al_2O_3 ,可以相应降低氟化钙的用量和代替部分长石。当然,锂云母的用量不能过多,否则, Al_2O_3 含量增高,使玻璃粘度增大,熔化困难;同时, Li_2O 过多也易于造成析晶。

对于某些天然含碱原料和工业下脚原料(如天然碱、霞石、瓷石、珍珠岩和钼铌尾砂矿等),由于能引入部分 Na_2O ,可以节约纯碱,同时使国家资源得到充分利用,达到降低瓶罐玻璃生产原料费用的目的。

高炉炉渣是高炉冶炼生铁时排放出的废渣。表 1-7 列出了一些国家高炉炉渣的化学组成和我国鞍山钢铁公司、杭州钢铁公司高炉炉渣的化学组成。

由表 1-7 可见,高炉炉渣的主要成分是氧化钙、氧化镁、氧化铝、氧化硅。这些成分都是普通钠钙玻璃的主要成分。从岩相角度来看,它们主要是黄长石、钙镁黄长石、玻璃相等硅酸盐物质。

表 1-7 国内外部分高炉炉渣的化学成分(%质量)

国别	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3
美国	33~42	10~18	36~45	3~12	0.2~2
日本	31~37.4	12.4~19.5	36~44.3	2.3~8.8	0~1.1
法国	32.9	14.7	45.1	3.7	1.1
德国	28~38	6~17	35~48	2~14	0~3
英国	28~36	12~22	36~43	4~11	0.3~1.7
中国(鞍山钢铁公司)	40.67	7.69	42.66	6.04	0.24
中国(杭州钢铁公司)	32.5~33.5	12.5~14.8	40.8~41.8	6.5~7.5	0.3~1.0

表 1-8 是用标准筛对杭州钢铁公司水淬高炉炉渣粒度的分析结果。由表可见,高炉炉渣主要粒度分布在 10 目到 60 目之间。由此可见,无论从化学组成来看,还是从颗粒组成来看,水淬高炉炉渣可以作为瓶罐玻璃的原料。

表 1-8 杭州钢铁厂水淬炉渣的粒度分布(%质量)

6 目	10 目	20 目	40 目	60 目	100 目	>100 目
2.62	13.74	46.20	15.71	12.57	4.71	4.45

在玻璃生产中应用高炉炉渣的优点是:

1. 明显改善了玻璃澄清质量。

2. 加速玻璃熔化。在给定的熔化温度下,窑炉出料量增加。或者说在出料量不变的前提下,可降低燃料消耗或电能消耗,降低熔化温度等。

3. 高炉炉渣经精制处理后,其氧化铁含量可控制在 0.2% 左右。

4. 高炉炉渣的引入量少则 8%~15%,多则达 60%,随品种不同而异,从而代替配合料中某些主要原料,如长石、石灰石等,从而降低配合料成本。

5. 可减少配合料中有毒物质(如氟化物)的挥发量。同时又将废弃的高炉炉渣作为玻璃制造原料利用。在环境保护和二次资源利用方面是有益的。

四、辅助原料

生产瓶罐玻璃所采用的辅助原料有:澄清剂(如 CeO_2 等)、脱色剂(如 NaNO_3 等)、着色剂、氧化剂和还原剂等。

随着我国稀土矿物产量的增加,稀土矿物在玻璃生产中的应用日益广泛,尤其是氧化铈的澄清作用优于白砷的澄清作用,使产品质量稳定,生产成本有所下降,而且使用 CeO_2 有利于环境监督管理,减少白砷对环境的污染。稀土玻璃澄清剂又是高温型澄清剂,很适合于中性玻璃(如盐水瓶等)的澄清与熔制。

高白度的化妆品瓶等对于含铁量要求严格,必须进行脱色。物理脱色剂有 MnO_2 、 Se 、 NiO 、 Co_2O_3 等,它们分别与不同玻璃的颜色互补使玻璃变成无色。

由于化学脱色剂 As_2O_3 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 、 Sb_2O_3 和 CeO_2 的作用, FeO 变成 Fe_2O_3 ,并使玻璃的颜色变淡。例如,采用硝酸钠作为氧化剂,再与氧化砷并用,从而使铁变成高价铁,由此形成一种淡黄绿色,再加入其它脱色剂使之变成无色。

第四节 瓶罐玻璃的配料

优质的配合料是高效率、低消耗熔制优质玻璃的先决条件。

瓶罐玻璃主要采用湿法配料,以降低粉尘,防止配合料的分层。对配合料的基本要求是均匀性。

要想使配合料混合均匀,应达到以下要求:

1. 配合料在称量时,当原料中粒径小于 0.1mm 的细组分较多时,容易粘在秤斗壁上。如果称量精度要求很高,就不能用一次称量法,而应用减量称量法。即秤斗上部有加料器,下部有排料器,秤斗中总是保留有部分残留料,实际称料量是加料量与残留量相减的差值。这样,粘料多少就不影响称量的精度。

现代生产中,一般要求主要原料的称量精度为 $1/500 \sim 1/1000$,不低于 $1/300$;辅助原料的称量精度为 $1/200 \sim 1/300$,不低于 $1/100$ 。

2. 主要原料的粒度在 0.1~0.5mm 的要求在 90%~95%。0.1mm 以下的细粉量过多,对混合不利,湿法配料时还易结团;细粉过多还会使粉尘飞扬,对料仓、喂料器和秤的功能不利;细粉过多,对熔窑也不利,细粉被废气带到蓄热室,产生堵塞甚至侵蚀格子砖使炉龄缩短,同时也使玻璃成分波动。

3. 混合机型对混合均匀性也有一定影响。目前多数采用强制式桨叶混合机。这种混合